

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/004900 A1

(51) 国際特許分類: B01J 27/199, C07C
51/235, 57/055, C07B 61/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008521

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 4 日 (04.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-197356 2002 年 7 月 5 日 (05.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内藤 啓幸
(NAITOU, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大
竹市 御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社 中
央技術研究所内 Hiroshima (JP). 烏田 隆志 (KARA-
SUDA, Takashi) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大竹市 御
幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研
究所内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒
107-0052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興
和ビル 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

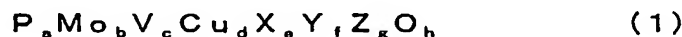
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CATALYSTS FOR THE PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID

(54) 発明の名称: メタクリル酸製造用触媒の製造方法

(57) Abstract: A process for producing catalysts for the production of methacrylic acid having compositions represented by the general formula: $P_x Mo_y V_z Cu_d X_e Y_f Z_g O_h$, wherein in mixing 100 parts by mass of a solution or slurry (fluid A) which contains molybdenum atoms, phosphorus atoms and vanadium atoms and whose ammonium ion content is 0 to 1.5 mol per 12 mol of the molybdenum atoms, 5 to 300 parts by mass of a solution or slurry (fluid B) containing 6 to 17 mol of ammonium ions per 12 mol of the molybdenum atoms contained in the fluid A, and a solution or slurry (fluid C) containing a Z element such as cesium, the fluid B is incorporated in the fluid A or C or a mixture of the fluids A and B in 0.1 to 15 minutes.

(57) 要約:

下記式 (1) で表される組成を有するメタクリル酸製造用触媒の製造方法にお
いて、アンモニウム根の含有量がモリブデン原子 12 モルに対して 0 ~ 1.5 モ
ルであるモリブデン原子、リン原子およびバナジウム原子を含む溶液またはスラ
リー (A 液) 100 質量部、A 液に含まれるモリブデン原子 12 モルに対して 6
~ 17 モルのアンモニウム根を含む溶液またはスラリー (B 液) 5 ~ 300 質量
部、およびセシウム等の Z 元素を含む溶液またはスラリー (C 液) を混合する際
に、A 液、C 液、または A 液と C 液の混合液に B 液を 0.1 ~ 15 分で混合する。



WO 2004/004900 A1

明細書

メタクリル酸製造用触媒の製造方法

技術分野

本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用する触媒（以下、メタクリル酸製造用触媒という。）の製造方法、メタクリル酸製造用触媒、および、メタクリル酸の製造方法に関する。

背景技術

特開2000-296336号公報には、少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリーと、アンモニア化合物を含む溶液またはスラリーを混合し、得られた混合液または混合スラリーに、カリウム等を含む溶液またはスラリーを混合してメタクリル酸製造用触媒を製造する方法が記載されている。

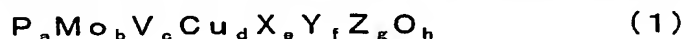
しかしながら、この公報に記載された方法を用いて製造された触媒はメタクリル酸の収率が必ずしも十分ではない場合があり、工業触媒としてさらなる触媒性能の向上が望まれている。

発明の開示

本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる、メタクリル酸収率の高いメタクリル酸製造用触媒、その製造方法、およびこのメタクリル酸製造用触媒を用いたメタクリル酸の製造方法を提供することを目的とする。

本発明の上記課題は、以下の本発明により解決できる。すなわち、本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる下記式（1）で表される組成を有するメタクリル酸製造用触媒の製造方法において、アンモニウム根の含有量がモリブデン原子12モルに対して0～1.5モルであるモリブデン原子、リン原子およびバナジウム原子を含む溶液またはスラリー（A液）100質量部、A液に含まれるモリブデン原子12モルに対して6～17モルのアンモニウム根を含む溶液またはスラリー（B液）5～

300質量部、およびZ元素を含む溶液またはスラリー（C液）を混合する際に、A液、C液、またはA液とC液との混合液にB液を0.1～15分間で混合することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法である。



（P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5～3、c=0.01～3、d=0.01～2、e=0～3、f=0～3、g=0.01～3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。）

本発明において、A液、B液、またはA液とB液との混合液に5～100質量部のC液を0.1～30分間で混合することが好ましい。

本発明において、B液は、リン、モリブデン、バナジウム、銅、X元素、Y元素およびZ元素を実質的に含まない溶液またはスラリーであることが好ましい。また、C液は、リン、モリブデン、バナジウム、銅、X元素、Y元素およびアンモニウム根を実質的に含まない溶液またはスラリーであることが好ましい。

また本発明は、前記の方法により製造されたメタクリル酸製造用触媒である。

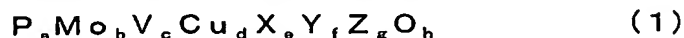
さらに本発明は、前記のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法である。

本発明によれば、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる、メタクリル酸収率の高い触媒が得られる。

発明を実施するための最良の形態

本発明で製造するメタクリル酸製造用触媒は、メタクロレインを分子状酸素に

より気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いるものであって、次の式(1)で表される組成を有するものである。



式(1)において、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

メタクリル酸製造用触媒は、アンモニウム根の含有量がモリブデン原子12モルに対して0~1.5モルであるモリブデン原子、リン原子およびバナジウム原子を含む溶液またはスラリー(A液)、A液に含まれるモリブデン原子12モルに対して6~17モルのアンモニウム根を含む溶液またはスラリー(B液)およびZ元素を含む溶液またはスラリー(C液)を混合して製造する。

なお、アンモニウム根とは、アンモニウム(NH₄⁺)になり得るアンモニア(NH₃)、またはアンモニウム塩等のアンモニウム含有化合物に含まれるアンモニウムのことをいう。

< A液の調製 >

A液は、少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムの化合物を溶媒に溶解あるいは懸濁させて調製する。A液は、モリブデン原子、リン原子およびバナジウム原子の他に、銅原子、X元素、Y元素、Z元素およびアンモニウム根を含んでいてもよい。

A液に含まれるアンモニウム根の量は、モリブデン原子12モルに対して0~1.5モルであり、好ましくは0~1.0モルである。アンモニウム根の量をこ

の範囲とすることにより、収率の高い触媒が得られる。A液中に含まれるアンモニウム根の量は、これらを含む触媒原料やアンモニアの使用量により調節することができる。

また、A液に含まれるZ元素の量は少ないほど好ましく、実質的に含まないことがより好ましい。

A液の調製に用いる触媒原料としては、各元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩等を適宜選択して使用することができる。例えば、モリブデンの原料としては、三酸化モリブデン、モリブデン酸等のアンモニウムを含まない化合物が好ましいが、パラモリブデン酸アンモニウム、ジモリブデン酸アンモニウム、テトラモリブデン酸アンモニウム等の各種モリブデン酸アンモニウムも少量であれば使用できる。リンの原料としては、正リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム等が使用できる。バナジウムの原料としては、五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム等が使用できる。また、モリブデン、リンおよびバナジウムの原料として、リンモリブデン酸、モリブドバナドリ酸、リンモリブデン酸アンモニウム等のヘテロポリ酸を使用することもできる。触媒成分の原料は、各元素に対して1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

A液の溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、アセトン等が挙げられるが、水を用いることが好ましい。A液中の溶媒の量は特に限定されないが、通常、A液中に含まれるモリブデン化合物と溶媒の含有比（質量比）は1 : 0.1 ~ 1 : 100が好ましく、1 : 0.5 ~ 1 : 50がより好ましい。溶媒の量をこの範囲とすることにより、収率の高い触媒が得られる。

A液は、常温で攪拌して調製してもよいが、加熱攪拌して調製することが好ましい。加熱温度は、80℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましい。また、加熱温度は、150℃以下が好ましく、130℃以下がより好ましい。加熱温度をこのような範囲にすることで、活性の高い触媒が得られる。加熱時間は、0.5時間以上が好ましく、1時間以上がより好ましい。加熱時間をこのような範囲にすることで、触媒原料同士の反応を十分に進行させることができる。また、加熱時間は、24時間以下が好ましく、12時間以下がより好ましい。

<B液の調製>

て使用することができる。例えば、セシウムの原料としては、硝酸セシウム、炭酸セシウム、水酸化セシウム等が使用できる。触媒成分の原料は、各元素に対して1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

C液の溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、アセトン等が挙げられるが、水を用いることが好ましい。C液中の溶媒の量は特に限定されないが、通常、A液中に含まれるモリブデン化合物と溶媒の含有比（質量比）は1：0.1～1：100が好ましく、1：0.5～1：50がより好ましい。

C液は、通常、常温で攪拌して調製すればよいが、必要に応じて80℃程度まで加熱して調製してもかまわない。

＜A液、B液、C液の混合＞

本発明において、A液、B液、C液の混合方法は特に限定されず、例えば、A液とB液を混合したAB混合液とC液を混合する方法、A液とC液を混合したAC混合液とB液を混合する方法、B液とC液を混合したBC混合液とA液を混合する方法等の任意の方法が適用できる。中でも好ましいのは、A液とC液を混合したAC混合液とB液を混合する方法である。また、B液および／またはC液を2回以上に分けて混合してもよく、例えば、A液とC液の一部（C₁液）とB液を混合したABC₁混合液とC液の余り（C₂液）を混合する方法、A液とB液の一部（B₁液）とC液を混合したAB₁C混合液とB液の余り（B₂液）を混合する方法などが挙げられる。このとき、C₁液中（B₁液中）に含まれる触媒原料の量とC₂液中（B₂液中）に含まれる触媒原料の量の比（モル比）は、0：100～100：0の任意の割合で変更することができ、10：90～90：10が好ましく、20：80～80：20が特に好ましい。混合は、通常、攪拌しながら行う。

本発明において、B液の量は、A液100質量部に対して5～300質量部であり、好ましくは10～200質量部である。本発明者らは、B液をその他の液と混合する時間が、製造される触媒の性能に大きく影響しており、この混合時間を規定することにより、特にメタクリル酸収率の高い触媒が得られることを見いだした。特開2000-296336号公報では、この混合時間については何ら検討されていない。本発明では、B液をその他の液と混合する時間は、0.1～

B液は、アンモニウム根含有化合物を溶媒に溶解あるいは懸濁させて調製する。B液は、アンモニウム根含有化合物の他に、リン原子、モリブデン原子、バナジウム原子、銅原子、X元素、Y元素およびZ元素を含んでいてもよいが、これらの元素は実質的に含まないことが好ましい。

B液に含まれるアンモニウム根の量は、A液に含まれるモリブデン原子12モルに対して6モル以上であり、7モル以上が好ましい。また、B液に含まれるアンモニウム根の量は、A液中に含まれるモリブデン原子12モルに対して17モル以下であり、15モル以下が好ましい。アンモニウム根の量をこの範囲とすることにより、収率の高い触媒が得られる。

B液の調製に用いるアンモニウム根含有化合物はアンモニアや各種のアンモニウム塩であり、具体的には、アンモニア（アンモニア水）、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム等が例示できる。アンモニウム根含有化合物は1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

B液の溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、アセトン等が挙げられるが、水を用いることが好ましい。B液中の溶媒の量は特に限定されないが、通常、B液中に含まれるアンモニウム根含有化合物と溶媒の含有比（質量比）は1：0.1～1：100であることが好ましく、1：0.5～1：50がより好ましい。溶媒の量をこの範囲とすることにより、収率の高い触媒が得られる。

B液は、通常、常温で攪拌して調製すればよいが、必要に応じて80℃程度まで加熱して調製してもかまわない。ただし、アンモニウム根含有化合物としてアンモニア水をそのまま用いる場合は、溶媒である水を既に含んでいるので、このような調製工程は必ずしも必要ではない。

< C液の調製 >

C液は、少なくともZ元素の化合物を溶媒に溶解あるいは懸濁させて調製する。C液は、Z元素の他に、モリブデン原子、リン原子、バナジウム原子、銅原子、X元素、Y元素、およびアンモニウム根を含んでいてもよいが、これらの元素およびアンモニウム根は実質的に含まないことが好ましい。

本発明では、特に優れた効果が得られることからZ元素はセシウムが好ましい。Z元素の触媒原料としては、各元素の硝酸塩、炭酸塩、水酸化物等を適宜選択し

B液は、アンモニウム根含有化合物を溶媒に溶解あるいは懸濁させて調製する。B液は、アンモニウム根含有化合物の他に、リン原子、モリブデン原子、バナジウム原子、銅原子、X元素、Y元素およびZ元素を含んでいてもよいが、これらの元素は実質的に含まないことが好ましい。

B液に含まれるアンモニウム根の量は、A液に含まれるモリブデン原子12モルに対して6モル以上であり、7モル以上が好ましい。また、B液に含まれるアンモニウム根の量は、A液中に含まれるモリブデン原子12モルに対して17モル以下であり、15モル以下が好ましい。アンモニウム根の量をこの範囲とすることにより、収率の高い触媒が得られる。

B液の調製に用いるアンモニウム根含有化合物はアンモニアや各種のアンモニウム塩であり、具体的には、アンモニア（アンモニア水）、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム等が例示できる。アンモニウム根含有化合物は1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

B液の溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、アセトン等が挙げられるが、水を用いることが好ましい。B液中の溶媒の量は特に限定されないが、通常、B液中に含まれるアンモニウム根含有化合物と溶媒の含有比（質量比）は1：0.1～1：100であることが好ましく、1：0.5～1：50がより好ましい。溶媒の量をこの範囲とすることにより、収率の高い触媒が得られる。

B液は、通常、常温で攪拌して調製すればよいが、必要に応じて80℃程度まで加熱して調製してもかまわない。ただし、アンモニウム根含有化合物としてアンモニア水をそのまま用いる場合は、溶媒である水を既に含んでいるので、このような調製工程は必ずしも必要ではない。

< C液の調製 >

C液は、少なくともZ元素の化合物を溶媒に溶解あるいは懸濁させて調製する。C液は、Z元素の他に、モリブデン原子、リン原子、バナジウム原子、銅原子、X元素、Y元素、およびアンモニウム根を含んでいてもよいが、これらの元素およびアンモニウム根は実質的に含まないことが好ましい。

本発明では、特に優れた効果が得られることからZ元素はセシウムが好ましい。Z元素の触媒原料としては、各元素の硝酸塩、炭酸塩、水酸化物等を適宜選択し

A B C混合液調製後、またはA B混合液調製後に銅又は前記Y元素を混合する方法が好ましい。ここで、銅又は前記Y元素は、これらの触媒原料を溶媒に溶解または懸濁させて加えることが特に好ましい。銅およびY元素の触媒原料としては、各元素の硝酸塩、炭酸塩、水酸化物等を適宜選択して使用することができる。例えば、銅の原料としては、硝酸銅、酸化銅等を用いることができる。

触媒組成中にX元素を含有させる場合、A液中にX元素の原料化合物を添加する方法が好ましい。X元素の原料としては、各元素の硝酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物等を適宜選択して使用することができる。

<乾燥および焼成>

次いで、このようにして得られた全ての触媒原料を含む溶液またはスラリーを乾燥し、触媒前駆体の乾燥物を得る。

乾燥方法としては種々の方法を用いることが可能であり、例えば、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等を用いることができる。乾燥に使用する乾燥機の機種や乾燥時の温度、時間等は特に限定されず、乾燥条件を適宜変えることによって目的に応じた触媒前駆体の乾燥物を得ることができる。

このようにして得られた触媒前駆体の乾燥物は、必要により粉碎した後、成形せずにそのまま次の焼成を行ってもよいが、通常は成形品を焼成する。

成形方法は特に限定されず、公知の乾式および湿式の種々の成形法が適用できるが、シリカ等の担体などを含めずに成形することが好ましい。具体的な成形方法としては、例えば、打錠成形、プレス成形、押出成形、造粒成形等が挙げられる。成形品の形状についても特に限定されず、例えば、円柱状、リング状、球状等の所望の形状を選択することができる。

なお、成形に際しては、公知の添加剤、例えば、グラファイト、タルク等を少量添加してもよい。

そして、このようにして得られた触媒前駆体の乾燥物またはその成形品を焼成し、メタクリル酸製造用触媒を得る。

焼成方法や焼成条件は特に限定されず、公知の処理方法および条件を適用することができる。焼成の最適条件は、用いる触媒原料、触媒組成、調製法等によって異なるが、通常、空気等の酸素含有ガス流通下または不活性ガス流通下で、2

00～500℃、好ましくは300～450℃で、0.5時間以上、好ましくは1～40時間で行う。ここで、不活性ガスとは、触媒の反応活性を低下させないような気体のことをいい、具体的には、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

<メタクリル酸の製造方法>

次に、本発明のメタクリル酸の製造方法について説明する。本発明のメタクリル酸の製造方法は、上記のようにして得られる本発明の触媒の存在下でメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するものである。

反応は、通常、固定床で行う。また、触媒層は1層でも2層以上でもよく、担体に担持させたものであっても、その他の添加成分を混合したものであってもよい。

上記のような本発明の触媒を用いてメタクリル酸を製造する際には、メタクロレインと分子状酸素とを含む原料ガスを触媒と接触させる。

原料ガス中のメタクロレイン濃度は広い範囲で変えることができるが、通常、1～20容量%が適当であり、3～10容量%がより好ましい。

分子状酸素源としては空気を用いることが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気等も用いることができる。原料ガス中の分子状酸素濃度は、通常、メタクロレイン1モルに対して0.4～4モルが適当であり、0.5～3モルがより好ましい。

原料ガスは、メタクロレインおよび分子状酸素源を、窒素、炭酸ガス等の不活性ガスで希釈したものであってもよい。

また、原料ガスには水蒸気を加えてもよい。水の存在下で反応を行うと、より高収率でメタクリル酸が得られる。原料ガス中の水蒸気の濃度は、0.1～50容量%が好ましく、1～40容量%がより好ましい。

また、原料ガス中には、低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよいが、その量はできるだけ少ないことが好ましい。

メタクリル酸製造反応の反応圧力は、常圧から数気圧まで用いられる。反応温度は、通常、230～450℃の範囲で選ぶことができるが、250～400℃がより好ましい。

原料ガスの流量は特に限定されないが、通常、原料ガスと触媒との接触時間が好ましくは1.5～15秒、より好ましくは2～5秒となるような流量に調整するのが望ましい。

本発明の製造方法により得られる触媒の性能が向上するメカニズムについては明らかではないが、触媒原料の混合方法、さらにはA液およびB液中のアンモニアおよび／またはアンモニウム含有化合物の量を特定量に制御することにより、メタクリル酸を高い収率で得られるような結晶構造が形成されるためと推定している。

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例および比較例中の「部」は質量部を意味する。触媒の組成は触媒成分の原料仕込み量から求めた。反応原料ガスおよび生成物の分析はガスクロマトグラフィを用いて行った。また、溶液中に含まれるアンモニアおよびアンモニウムの量は、キエールダール法で測定した。

なお、メタクロレインの反応率、生成したメタクリル酸の選択率、メタクリル酸の単流収率は以下のように定義される。

$$\text{メタクロレインの反応率 (\%)} = (B/A) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の選択率 (\%)} = (C/B) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の単流収率 (\%)} = (C/A) \times 100$$

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。

〔実施例1〕

（A液の調製）

純水200部に三酸化モリブデン100部、85質量％リン酸6.68部、五酸化バナジウム2.63部および60％砒酸水溶液2.74部を加え、還流下で5時間攪拌して312.05部のA液を調製した。A液中に含まれるアンモニウムの量は、A液中に含まれるモリブデン原子12モルに対して0モルであった。

（B液の調製）

原料ガスの流量は特に限定されないが、通常、原料ガスと触媒との接触時間が好ましくは1.5～15秒、より好ましくは2～5秒となるような流量に調整するのが望ましい。

本発明の製造方法により得られる触媒の性能が向上するメカニズムについては明らかではないが、触媒原料の混合方法、さらにはA液およびB液中のアンモニアおよび／またはアンモニウム含有化合物の量を特定量に制御することにより、メタクリル酸を高い収率で得られるような結晶構造が形成されるためと推定している。

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例および比較例中の「部」は質量部を意味する。触媒の組成は触媒成分の原料仕込み量から求めた。反応原料ガスおよび生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。また、溶液中に含まれるアンモニアおよびアンモニウムの量は、キュールダール法で測定した。

なお、メタクロレインの反応率、生成したメタクリル酸の選択率、メタクリル酸の単流収率は以下のように定義される。

$$\text{メタクロレインの反応率 (\%)} = (B/A) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の選択率 (\%)} = (C/B) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の単流収率 (\%)} = (C/A) \times 100$$

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。

[実施例1]

(A液の調製)

純水200部に三酸化モリブデン100部、85質量%リン酸6.68部、五酸化バナジウム2.63部および60%砒酸水溶液2.74部を加え、還流下で5時間攪拌して312.05部のA液を調製した。A液中に含まれるアンモニウムの量は、A液中に含まれるモリブデン原子12モルに対して0モルであった。

(B液の調製)

25質量%アンモニア水39.44部をB液とした。B液中に含まれるアンモニウムの量は、A液中に含まれるモリブデン原子12モルに対して10.0モルであった。

(C液の調製)

硝酸セシウム13.54部を純水28.43部に溶解して41.97部のC液を調製した。

(A液、B液、C液の混合)

A液を50℃まで冷却した後、攪拌しながらA液にC液を5.5分間で混合し、10分間攪拌してAC混合液を調製した。次いで、攪拌しながらAC混合液の温度を70℃に上げ、このAC混合液にB液を3分間で混合してABC混合液を調製し90分間攪拌した。

このようにして得られたABC混合液を液温70℃で攪拌しながら硝酸第二銅2.80部を純水5.60部に溶解した溶液および硝酸第二鉄1.18部を純水2.36部に溶解した溶液を加えて触媒前駆体を含むスラリーを得た。

この触媒前駆体を含むスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾燥した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥し、乾燥物を加圧成形した後、空気流通下、380℃にて12時間焼成して触媒を得た。得られた触媒の組成は、 $P_{1.0}Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.2}Fe_{0.05}As_{0.2}Cs_{1.2}$ であった。

(メタクリル酸の合成反応)

この触媒を反応管に充填し、メタクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%、窒素55%(ここで、「%」は容量%である。)の混合ガスを、常圧下、反応温度290℃、接触時間3.6秒で通じたときの反応結果を表1に示した。

[実施例2]

実施例1において、B液の混合時間を8分間に変更した点以外は、実施例1と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表1に示した。

[実施例3]

実施例1において、B液の混合時間を13分間に変更した点以外は、実施例1と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表1に示した。

[実施例4]

実施例 3 において、C 液の混合時間を 3 5 分間に変更した点以外は、実施例 3 と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示した。

【実施例 5】

実施例 1 において、B 液の混合時間を 1 分間に変更した点以外は、実施例 1 と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示した。

【実施例 6】

実施例 1 において、2 5 質量%アンモニア水 2 9. 5 8 部を B 液とし（B 液中に含まれるアンモニウム量は A 液中に含まれるモリブデン原子 1 2 モルに対して 7. 5 モル）、B 液の混合時間を 1. 5 分間と変更した点以外は、実施例 1 と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示した。

【実施例 7】

実施例 1 において、2 5 質量%アンモニア水 5 5. 2 1 部を B 液とし（B 液中に含まれるアンモニウム量は A 液中に含まれるモリブデン原子 1 2 モルに対して 1 4. 0 モル）、B 液の混合時間を 4. 0 分間とした点以外は、実施例 1 と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示した。

【実施例 8】

実施例 1 において、C 液の混合時間を 0. 8 分間と変更した点以外は、実施例 1 と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示した。

【比較例 1】

実施例 1 において、B 液の混合時間を 0. 0 5 分間に変更した点以外は、実施例 1 と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示した。

【比較例 2】

実施例 1 において、B 液の混合時間を 2 0 分間に変更した点以外は、実施例 1 と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示した。

【実施例 9】

（A 液の調製）

純水 3 0 0 部に三酸化モリブデン 1 0 0 部、8 5 質量%リン酸 7. 3 4 部、メタバナジン酸アンモニウム 6. 1 0 部および二酸化ゲルマニウム 0. 6 0 部を加え、還流下で 8 時間攪拌して 4 1 4. 0 4 部の A 液を調製した。A 液中に含まれ

るアンモニウムの量は、A液中に含まれるモリブデン原子12モルに対して0.9モルであった。

(B液の調製)

25質量%アンモニア水45.36部をB液とした。B液中に含まれるアンモニウムの量は、A液中に含まれるモリブデン原子12モルに対して11.5モルであった。

(C液の調製)

50%水酸化セシウム19.10部を純水38.20部に溶解して57.30部のC液を調製した。このC液のうち60質量%をCⅠ液(34.38部)、40質量%をCⅡ液(22.92部)とした。

(A液、B液、C液の混合)

A液を60℃まで冷却した後、攪拌しながらA液にCⅠ液を2.5分間で混合し、10分間攪拌してACⅠ混合液を調製した。このACⅠ混合液にB液を2分間で混合してABCⅠ混合液を調製し、10分間攪拌した。さらに、ABCⅠ混合液にCⅡ液を1.5分間で混合しABC混合液を調製した。

このようにして得られたABC混合液を攪拌しながら硝酸第二銅1.40部を純水2.80部に溶解した溶液および硝酸亜鉛3.44部を純水3.44部に溶解した溶液を加えた後、30分攪拌して触媒前駆体を含むスラリーを得た。

この触媒前駆体を含むスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾燥した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥し、乾燥物を加圧成形した後、空気流通下、375℃にて10時間焼成して触媒を得た。得られた触媒の組成は、 $P_{1.1}Mo_{0.12}V_{0.9}Cu_{0.1}Ge_{0.1}Zn_{0.2}Cs_{1.1}$ であった。

この触媒を用いて実施例1と同様にして反応を行った結果を表1に示した。

[実施例10]

実施例9において、CⅠ液の混合時間を13分間とし、CⅡ液の混合時間を0.6分間と変更した点以外は、実施例9と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表1に示した。

[比較例3]

実施例9において、B液の混合時間を40分間と変更した点以外は、実施例9

と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示す。

〔実施例 11〕

(A 液の調製)

純水 400 部に三酸化モリブデン 100 部、85 重量%リン酸 8.88 部、メタバナジン酸アンモニウム 4.74 部、60 重量%砒酸水溶液 4.11 部を加え、オートクレーブ中、飽和水蒸気下 120℃で 3 時間攪拌して 517.7 部の A 液を調製した。A 液中に含まれるアンモニウムの量は、A 液中に含まれるモリブデン原子 12 モルに対して 0.7 モルであった。

(B 液の調製)

炭酸アンモニウム 37.0 部を純水 80 部に溶解して 117.0 部の B 液を調製した。B 液中に含まれるアンモニウムの量は、A 液中に含まれるモリブデン原子 12 モルに対して 9.2 モルであった。

(C 液の調製)

重炭酸セシウム 18.0 部を純水 30 部に溶解して 48.0 部の C 液を調製した。

(A 液、B 液、C 液の混合)

A 液を 60℃まで冷却した後、攪拌しながら A 液に B 液を 2.5 分間で滴下し、15 分間攪拌して AB 混合液を調製した。この AB 混合液中のアンモニウム根の量はモリブデン原子 12 モルに対して 14 モルであった。次に AB 混合液に硝酸第二銅 1.40 部を純水 10 部に溶解したもの、硝酸第二鉄 2.34 部を純水 10 部に溶解したもの、酸化セリウム 1.00 部を順次添加した後、この液を攪拌しながら C 液を 7.5 分間で滴下し、15 分間攪拌してスラリー得た。

この触媒前駆体を含むスラリーを 101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃で 16 時間乾燥し、乾燥物を加圧成形した後、窒素流通下、400℃にて 5 時間焼成後、さらに空気流通下、340℃で 10 時間焼成して触媒を得た。得られた触媒の組成は、 $P_{1.3}Mo_{12}V_{0.7}Cu_{0.1}Fe_{0.1}As_{0.3}Ce_{0.1}Cs_{1.6}$ であった。

この触媒を用いて実施例 1 と同様にして反応を行った結果を表 1 に示した。

〔比較例 4〕 実施例 11 において、B 液の混合時間を 30 分間とし、C 液の

混合時間を 3 5 分間と変更した点以外は、実施例 1 1 と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示す。

表 1

	B液中の アンモニウム根量 ¹⁾	質量 ²⁾ (部)		混合時間(分)		メタロレイン 転化率(%)	メタリル酸 選択率(%)	メタリル酸 収率(%)
		B液	C液 ³⁾	B液	C液 ³⁾			
実施例1	10.0	12.64	13.45	3.0	5.5	82.5	87.6	72.3
実施例2	10.0	12.64	13.45	8.0	5.5	83.0	87.0	72.2
実施例3	10.0	12.64	13.45	13.0	5.5	82.7	87.5	72.4
実施例4	10.0	12.64	13.45	13.0	25.0	82.0	87.9	72.1
実施例5	10.0	12.64	13.45	1.0	5.5	81.3	88.0	71.5
実施例6	7.5	9.48	13.45	1.5	5.5	81.1	87.9	71.3
実施例7	14.0	17.69	13.45	4.0	5.5	82.0	87.5	71.8
実施例8	10.0	12.64	13.45	3.0	0.8	80.8	88.1	71.2
比較例1	10.0	12.64	13.45	0.05	5.5	81.0	85.7	69.4
比較例2	10.0	12.64	13.45	20.0	5.5	81.8	84.0	68.7
実施例9	11.5	10.96	8.30 5.54	2.0	2.5 1.5	84.5	86.1	72.8
実施例10	11.5	10.96	8.30 5.54	2.0	13.0 0.6	85.0	84.5	71.8
比較例3	11.5	10.96	8.30 5.54	40.0	2.5 1.5	82.5	84.3	69.5
実施例11	9.2	78.04	15.53	2.5	7.5	81.1	85.8	69.6
比較例4	9.2	78.04	15.53	30.0	35.0	81.2	83.6	67.9

1) A液中のモリブデン12モルに対するモル数

2) A液を100質量部としたときの質量

3) 2段の上段はC I 液、下段はC II 液についての値

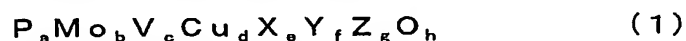
産業上の利用可能性

本発明により得られるメタクリル酸製造用触媒は、原料のメタクロレイン転化率およびメタクリル酸選択率が高いことはもちろん、特にメタクリル酸の単流収率にも優れた触媒である。また、このように優れた触媒が、B液の混合時間を規定するという極めて簡単な方法で得られるため、作業工程の大きな変更が不要であり、現状の製造工程にすぐに適用できる。

請求の範囲

1. メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる下記式(1)で表される組成を有するメタクリル酸製造用触媒の製造方法において、

アンモニウム根の含有量がモリブデン原子12モルに対して0～1.5モルであるモリブデン原子、リン原子およびバナジウム原子を含む溶液またはスラリー(A液)100質量部、A液に含まれるモリブデン原子12モルに対して6～17モルのアンモニウム根を含む溶液またはスラリー(B液)5～300質量部、およびZ元素を含む溶液またはスラリー(C液)を混合する際に、A液、C液、またはA液とC液との混合液にB液を0.1～15分で混合することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。



(P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5～3、c=0.01～3、d=0.01～2、e=0～3、f=0～3、g=0.01～3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

2. A液、B液、またはA液とB液との混合液に5～100質量部のC液を0.1～30分間で混合することを特徴とする請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

3. B液が、リン、モリブデン、バナジウム、銅、X元素、Y元素およびZ元素を実質的に含まない溶液またはスラリーであることを特徴とする請求項1または2記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

4. C液が、リン、モリブデン、バナジウム、銅、X元素、Y元素およびアンモニウム根を実質的に含まない溶液またはスラリーであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。
5. 請求項1～4のいずれか1項記載の方法により製造されたメタクリル酸製造用触媒。
6. 請求項5記載のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J27/199, C07C51/235, C07C57/055, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, C07C57/055

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-296336 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 7-185354 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 July, 1995 (25.07.95), Claim 2; Par. No. [0014] (Family: none)	1-6
Y	JP 4-182450 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 30 June, 1992 (30.06.92), Claim 1; page 2, lower left column, line 17 to lower right column, line 5; page 3, lower left column, lines 3 to 5 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 September, 2003 (11.09.03)

Date of mailing of the international search report
30 September, 2003 (30.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/08521

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J27/199, C07C51/235, C07C57/055, C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J21/00-38/74, C07C57/055

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-296336 A (三菱レイヨン株式会社) 2000. 10. 24, 請求項, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 7-185354 A (住友化学工業株式会社) 1995. 07. 25, 請求項2, 【0014】 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 4-182450 A (三井東圧化学株式会社) 1992. 06. 30, 請求項1, 第2頁左下欄第17行- 右下欄第5行, 第3頁左下欄第3行-第5行 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.09.03

国際調査報告の発送日

30.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子



4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416